ÜBER DIE REDUCTIONSPRODUCTE DES CHINOLIN-ÄTHYLBROMIDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

PAUL STEGELITZ

AUS MAGDEBURG.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1884.

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0157

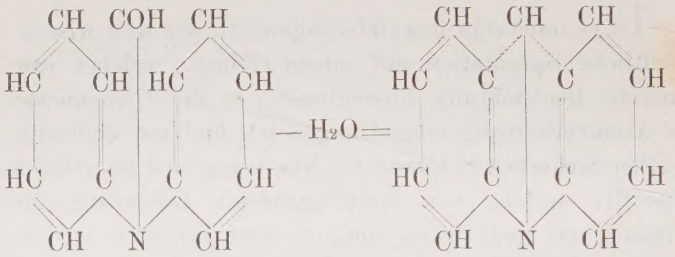
Ist es immerhin bewunderungswerth wie weit wissenschaftliche Speculation auf einem Gebiet, welches jede concrete Beobachtung ausschliesst, in die Geheimnisse der Atomverkettung eingedrungen ist, und mit staunenswerther Sicherheit Schlüsse für Synthesen und Reactionen aufstellt, welche von weittragendster Bedeutung für Wissenschaft und Praxis sind, so darf sich eine aufrichtige Forschung doch nicht verhehlen, dass manche jener schönen Hypothesen nur auf sehr schwachen Füssen stehen. Täglich häufen sich Erfahrungen zusammen, welche immer und immer wieder Anlass zu neuen Ansichten geben und manche schon als abgeschlossen dastehende Erklärung wieder umstossen.

Es wird daher leicht begreiflich erscheinen, wenn die bisher aufgestellten Erklärungen der Constitution der Pyridin- und Chinolinbasen, die zwar den meisten Reactionen dieser Körper genügen, immer noch nicht das leisten, was von einer Hypothese verlangt wird, um derselben allseitige Anerkennung zu sichern.

Nach dem heutigen Standpunkt der Forschung fassen wir die Pyridin- und Chinolinbasen als Benzol oder Naphtalin auf, in denen eine CH-Gruppe durch Stickstoff vertreten ist. Gleichbedeutend mit dieser Anschauung ist auch die von Herrn Professor Claus aufgestellte Erklärung, wonach in diesen Basen der Stickstoff mit den beiden anliegenden Kohlenstoffatomen je nur einmal verbunden ist, und ihn eine dritte Bindung mit einem dritten, in der gewöhnlichen Sechseckformel vis-à-vis

liegenden Kohlenstoffatom verknüpft. Letzterer Annahme gebührt eine grosse Wahrscheinlichkeit, welche sich aus den Beziehungen des Chinolins zum Acridin herleitet.

Dem Acridin kommt, wie aus der Bildung desselben aus Formyldiphenylamin durch Austritt von Wasser hervorgeht, die folgende Formel zu:

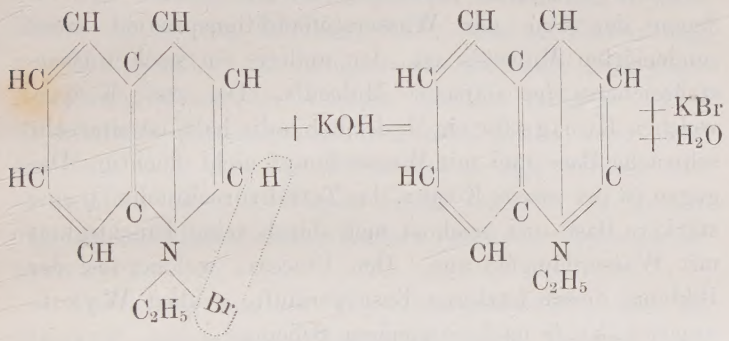


Durch Oxydation des Acridins erhielten Graebe und Caro [1]) eine Chinolindicarbonsäure, indem einer der seitlichen Benzolringe wegoxydirt wurde. Durch Destillation mit Kalk erhält man aus dieser Säure das Chinolin, und somit wird die Annahme des Herrn Prof. Claus fast zur Gewissheit.

Vieles lässt sich aus den beiden vorliegenden Formeln in vortrefflicher Weise erklären. Was indessen diesen einfachen und anschaulichen Darlegungen bedeutend Eintrag thut, ist das eigenthümliche Verhalten der Chinolinadditionsproducte gegen Kalilauge und Silberoxyd. Beim Verseifen mit Kali oder Silberoxyd entsteht in beiden Fällen dieselbe Base, über deren Auffassung man noch nicht definitiv einig geworden ist. Es sind indessen nur zwei Fälle möglich, entweder entsteht eine Ammoniumhydroxylbase, wie sie La Coste [2]) gefunden zu haben glaubt, oder eine sauerstofffreie Base. Der erste Fall erscheint nach allen Untersuchungen, welche bisher

[1]) Ber. XIII, 99.
[2]) Ber. XV, 186.

über diesen Gegenstand angestellt wurden, unwahrscheinlich. — Nach Ansicht des Herrn Prof. Claus liegt hier eine ganz neue, bisher unbekannte Klasse von Körpern vor, und danach liesse sich der Zersetzungsprocess durch Kali oder Silberoxyd durch folgendes Schema veranschaulichen:



Um vielleicht auf diesem Wege einigen Einblick in die Constitution dieser Körper zu erhalten, hatte mir Herr Prof. Claus die Aufgabe gestellt, das Verhalten der Additionsproducte gegen nascirenden Wasserstoff festzustellen.

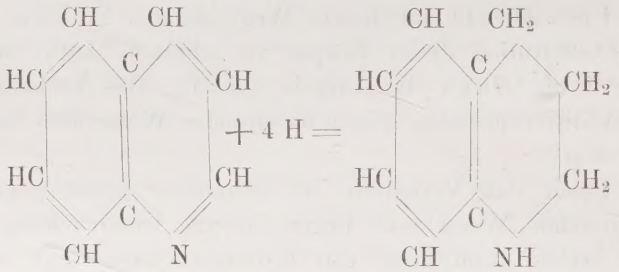
Ueber das Verhalten des Chinolins selbst gegen nascirenden Wasserstoff liegen bereits Untersuchungen vor, welche zum Theil von Königs, zum Theil von Wyschnegradsky herrühren. Letzterer hat die Addition in saurer Lösung ausgeführt, indem er den durch Zink und Salzsäure entwickelten Wasserstoff auf Chinolin einwirken liess [1]). Königs hat gezeigt, dass bei Anwendung von Zink und Essigsäure [2]), sowie in alkalischer Lösung durch Zinkstaub und Ammoniak, sowie beim Kochen des Chinolins mit Alkohol und Natriumamalgam [3])

---

[1]) Ber. XII. 1481.
[2]) Ber. XII. 101. 253.
[3]) Ber. XIV. 98.

dieselben Körper entstehen. Die Reaction verläuft also stets in derselben Weise, ganz gleichgiltig ob die Einwirkung des Wasserstoffs in saurer oder alkalischer Lösung stattfindet.

Dabei ist es höchst interessant, dass durch Wasserstoffaddition zwei verschiedene Körper entstehen, von denen der eine das Wasserstoffadditionsproduct eines condensirten Molecüls ist, der andere ein noch wasserstoffreicheres des einfachen Molecüls. Der erste Körper, welchen Königs für ein Hydrodichinolin hält, ist eine sehr schwache Base und mit Wasserdampf nicht flüchtig. Dagegen ist der zweite Körper, das Tetrahydrochinolin [1]), eine stärkere Base und zeichnet sich durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen aus. Den Process, welcher bei der Bildung dieser letzteren Base verläuft, erklärt Wyschnegradsky [2]) nach folgendem Schema:



Er nimmt also an, dass die Wasserstoffaddition unter Auflösung der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff und unter gleichzeitiger Sprengung der zweiten doppelten Bindung des Pyridinkerns vor sich geht. Es werden also 4 Wasserstoffatome addirt. (Bei einer gleichen Behandlung des Pyridins mit nascirendem Wasserstoff werden 6 Atome addirt, also alle drei doppelten Bindungen gesprengt.) Diese von Wyschnegradsky

[1]) Ber. XVI. 727.
[2]) Ber. XIII. 2400.

gegebene Hypothese — die ohne Weiteres auf die Claus'sche Formel übertragen werden kann — wird durch das weitere Verhalten des entstandenen Additionsproductes gegen Alkylhalogenür, welches von ihm gleichfalls untersucht wurde, bestätigt.

Das Wasserstoffadditionsproduct verhält sich in jeder Beziehung wie eine Jmidbase, liefert also bei Einwirkung von Halogenalkyl das halogenwasserstoffsaure Salz einer Nitrilbase, welche der weiteren Addition fähig ist. Das so erhaltene quaternäre Ammoniumhalogenür kann nicht mit Kali, wohl aber mit Silberoxyd zerlegt werden, und es entsteht eine in Wasser leicht lösliche, in Aether dagegen unlösliche, stark alkalisch reagirende Ammoniumhydroxylbase.

Endlich gelang es Wyschnegradsky, den an Stickstoff gebundenen Wasserstoff durch Benzoyl oder Acetyl zu ersetzen.

Meine Aufgabe war es also, die Addition des Wasserstoffs an Halogenalkylchinolin zu bewirken und endlich das weitere Verhalten der hydrogenisirten Producte gegen Halogenalkyl festzustellen.

Darstellung des Chinolinäthylbromids.

$C_9H_7N \,.\, C_2H_5Br + H_2O$ [1]).

Zur Darstellung dieser Verbindung wandte ich nicht das bisher im hiesigen Laboratorium von Himmelmann, Glyckherr und Tosse gebrauchte, nach der Methode von Skraup synthetisch dargestellte Chinolin an, sondern Theerchinolin. Ich fand, dass die Addition sich in ganz gleicher Weise vollzieht, und dass die entstandenen Producte sich in keiner Weise von denen des synthetischen Chinolins unterscheiden.

Den Zusatz von einigen Tropfen Alkohol oder Aether liess ich fort, da der Druck des bei 39° C. siedenden Bromäthyls vollkommen genügt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich langsam das Chinolinäthylbromid aus einem Gemisch der beiden Einzeladdenden. Bei circa 60° C. geht die Reaction viel schneller von statten und ist, wenn man nur gute und dickwandige Flaschen anwendet, vollkommen ungefährlich. Von etwa zwei Dutzend gewöhnlichen Medicingläsern zu 100 cc., die wiederholt gebraucht wurden, sind mir nur vier zersprungen, und dieses jedenfalls nur deswegen, weil sie liegend im Wasserbade erhitzt wurden, und sich daher das in der Hitze dickflüssige Additionsproduct vor den Kork setzte und denselben vollkommen luftdicht machte, so dass der Gasdruck in der Flasche zur vollen Geltung kam. Erhitzt man dagegen die Flaschen stehend im Wasserbade, so dass der Hals sich über der Oberfläche des Wassers befindet, so ist einem allzu starken Gasdruck immer Gelegenheit gegeben, durch die Poren des Korkes zum Theil zu entweichen, und die Gefahr einer Explosion ist, wenn nicht zu schnell und zu hoch erhitzt wurde, vollständig vermieden. Bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen in dieser Weise verwandelten sich etwa $^2/_3$ der rothgefärbten Masse in das Additionsproduct. Ich liess nun erkalten, goss die darüber

[1]) Diese Verbindung wurde zuerst von Zieger (†) dargestellt, ihre Darstellung wird von Tosse in seiner Dissertation beschrieben.

stehende Flüssigkeit von dem festen Producte ab, und behandelte sie, nach Zusatz von einigen Tropfen Bromäthyl, abermals in gleicher Weise. So brachte ich nach und nach fast die ganze Menge des Angewandten zur Vereinigung. Das fest gewordene Product wurde nun unter Erwärmen in Wasser gelöst, mit Chloroform ausgeschüttelt und bis zur Krystallisation eingedampft. Zwischen Fliesspapier ausgepresst und noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, erhielt ich das Product in hellrothen Krystalltafeln, welche, unbeschadet durch den anhängenden Farbstoff, sich zur weiteren Verarbeitung als genügend rein erwiesen. Die Ausbeute an reinem Material betrug etwa 25% der theoretischen, so dass ich aus 1 Kilo Chinolin und 845 gr Bromäthyl 1460 gr Chinolinäthylbromid erhielt.

Das Chinolinäthylbromid wird von Tosse in seiner Dissertation näher beschrieben. Tosse stellte bereits das Chinolinäthylchlorid durch Umsetzung der Bromverbindung mit Chlorsilber dar, das Platindoppelsalz dieser Verbindung, sowie das gleichfalls durch Umsetzung der Bromverbindung mit salpetersaurem Silber erhaltene Chinolinäthylnitrat.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus unternahm ich es, das Verhalten des Chinolinäthylbromids, das eine grosse Neigung zeigt, Doppelsalze zu bilden, zu anderen Metallsalzen zu studiren.

Ich wandte zu diesen Versuchen Bromcadmium, Quecksilberchlorid, chromsaures und doppelchromsaures Kali an. Auch mit Zinnchlorür erhielt ich gelegentlich eines Reductionsversuches ein schön krystallisirendes Doppelsalz.

Doppelsalze des Chinolinäthylbromids mit Cadmiumbromid.

$(C_9H_7N \,.\, C_2H_5Br)_2 \,.\, CdBr_2$ und $C_9H_7N \,.\, C_2H_5Br \,.\, CdBr_2$. [1])

Als ich im Probirrohr eine wässrige Lösung von Chinolinäthylbromid mit einer Lösung von Bromcadmium versetzte, fiel

[1]) Da nachgewiesen ist, dass Chinolinäthylbromid identisch ist mit dem bromwasserstoffsaurem Aethylchinolin, so kann man die obigen Verbindungen auch nach folgendem Schema auffassen:

$(C_9H_6NC_2H_5 \,.\, HBr)_2 \,.\, CdBr_2$ und $C_9H_6NC_2H_5 \,.\, HBr \,.\, CdBr_2$.

sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Beim Kochen löste sich derselbe leicht auf, um beim Erkalten sich in kleinen Krystallbüscheln wieder auszuscheiden.

Der Versuch wurde jetzt mit grösseren Mengen ausgeführt. 5 gr Chinolinäthylbromid wurden mit der nahezu äquivalenten Menge von 5 gr Cadmiumbromid versetzt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung des Niederschlages unter Verdünnen mit Wasser erhitzt. Beim Erkalten schieden sich indessen nicht die büschelförmigen Krystalle aus, sondern ein Salz, welches in grossen Tafeln krystallisirte. Zwischen den tafelförmigen Krystallen zerstreut fanden sich einige sehr schöne Nadeln, aber nur in kleinen Mengen. Als ich einen Theil der überstehenden Flüssigkeit mit mehr Cadmiumbromid versetzte, erhielt ich die Nadeln wieder. Der Schluss, dass in den Nadeln eine grössere, etwa die doppelte Menge Cadmiumbromid enthalten sei, sollte sich nachher durch die Analysen bestätigen.

Das zuerst aus der Lösung Krystallisirende riss den Farbstoff und die Verunreinigungen mit nieder. Die Mutterlauge war fast ganz farblos. Beim Eindampfen bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens erhielt ich daraus die tafelförmigen Krystalle in vollkommen reinem Zustande. Auch beim Kochen der Lösung der ersten Krystallisation mit wenig Thierkohle erhielt ich ein reines Product. Bei langsamem Verdunsten einer Monate lang hingestellten Lösung schieden sich prachtvolle, etwa Quadratcentimeter grosse, dünne Täfelchen der Verbindung aus, welche schwach braun gefärbt waren. Das Doppelsalz hat den Schmelzpunkt 182° C. Es löst sich sehr wenig in kaltem, verhältnissmässig leicht in heissem Wasser. Bei 105° C. verlor das Salz kein Wasser.

0,3576 gr gaben
0,0694 gr CdS = 15,08% Cd;
0,3653 gr
0,0701 gr CdS = 14,93% Cd.

Die Formel: $(C_9H_6NC_2H_5 . HBr)_2 . CdBr_2$ verlangt:
14,98% Cd.

Die Reindarstellung des zweiten, in Nadeln krystallisirenden Cadmiumdoppelsalzes ist viel schwieriger. Als ich ein durch grossen Ueberschuss von Bromcadmium erhaltenes Product, dem nur wenige Täfelchen beigemengt waren, durch Umkrystallisiren reinigen wollte, erhielt ich als erste Krystallisation fast nur tafelförmige Krystalle. Es war das Salz in Bromcadmium und in die

erste Verbindung zerfallen, und diese hatte sich abgeschieden. Erst, wenn ich abermals einen Ueberschuss von Bromcadmium hinzusetzte, erhielt ich die Nadeln wieder. Der Schmelzpunkt derselben liegt sehr hoch, bei 215—218° C., was gleichfalls auf ein cadmiumreicheres Salz deutet.

Die Krystalle, welche ich zur Analyse verwendete, waren aus einer mit sehr viel Bromcadmium versetzten, heissen, concentrirten Lösung beim Erkalten erhalten. Sie enthielten kein Wasser und zeigten den oben angegebenen Schmelzpunkt.

0,2948 gr gaben
0,0905 gr CdS = 23,88% Cd.

Die Formel $C_9H_6NC_2H_5 . HBr . CdBr_2$ verlangt:
21,96% Cd.

Es war also aller Wahrscheinlichkeit nach noch etwas Bromcadmium beigemengt.

Um eine solche Beimischung von Bromcadmium zu verhindern, behandelte ich einen zweiten Theil genau in derselben Weise. Die ausgeschiedenen Kryställchen brachte ich auf ein Filter und wusch mit vielem Wasser aus. Das Bromcadmium, das sehr leicht in Wasser löslich ist, musste also jedenfalls entfernt sein. Von der so behandelten Substanz gaben:

0,1591 gr
0,0420 gr CdS = 20,53% Cd,
also 1,43% Cd zu wenig.

Als Ursache dieser Differenz entdeckte ich nachträglich bei Besichtigung der Krystalle mit der Lupe eine nicht unbedeutende Beimischung der tafelförmigen Krystalle.

Ich glaube trotzdem mit diesen Analysen die Existenz der Verbindung:

$C_9H_6N . C_2H_5 . HBr . CdBr_2$

nachgewiesen zu haben, halte es aber für zu unwichtig, die grosse Mühe aufzuwenden, um eine vollkommen reine Verbindung zu erhalten. Eine kleine Menge derselben habe ich übrigens durch mechanische Trennung eines besonders schön krystallisirten Productes, das den tafelförmigen Krystallen beigemengt war, erhalten.

Doppelsalz des Chinolinäthylbromids mit Quecksilberchlorid.

$C_9H_6NC_2H_5 . HBr . HgCl_2$.

5 gr Chinolinäthylbromid wurden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5,7 gr Quecksilberchlorid versetzt. In der Kälte fällt das Doppelsalz sofort als krystallinischer Niederschlag aus. Erhitzt man nun die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung und lässt erkalten, so erhält man das Quecksilberdoppelsalz in langen Nadeln, welche dem zuletzt beschriebenen Cadmiumdoppelsalz sehr ähnlich sehen. Durch Auflösen der herausgenommenen Krystalle und Kochen der Lösung mit Thierkohle erhielt ich das Salz vollkommen farblos. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 194—197° C. Krystallwasser war nicht vorhanden.

0,3429 gr gaben
0,1575 gr HgS = 39,55% Hg.

Berechnet sind für die Formel:

$C_9H_6NC_2H_5 . HBr . HgCl_2$ 39,29% Hg.

Auch diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich.

Bichromat des Aethylchinolins.

$(C_9H_6NC_2H_5)_2H_2Cr_2O_7$.

Ich goss im Probirrohr eine Lösung von Kaliumbichromat und eine solche von Chinolinäthylbromid zusammen. Nach einiger Zeit schieden sich schöne grosse Krystalle ab, welche ganz das Aussehen des Kaliumbichromats haben. Beim Erhitzen eines dieser Krystalle auf dem Platinblech fand Zersetzung unter lebhafter Verpuffung und Abscheidung von Chromoxyd statt. Zur Darstellung einer grösseren Menge dieser Verbindung brachte ich concentrirte Lösungen im Verhältniss von 2 Molecülen Chinolinäthylbromid und 1 Molecül Kaliumbichromat zusammen. Aus der heiss filtrirten, rothgelb gefärbten Lösung hatten sich am andern Tage dicke, rothgelb gefärbte Säulen abgeschieden, die durch ein-

maliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten wurden. Beim Stehen am Licht dunkelt die Farbe der Krystalle nach, bis sie schliesslich in ein schmutziges Braun übergeht. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 182° C., jedoch findet im Trockenschrank schon bei niederer Temperatur ein Verpuffen statt. Eine kleine Menge, deren Krystallwassergehalt ich bestimmen wollte, hatte sich, nachdem sie einige Zeit auf 110—120° C. erhitzt war, vollständig unter Zurücklassung von grünem Chromoxyd zersetzt.

Die Chromsäure wurde durch Fällen einer essigsauren Lösung mit essigsaurem Blei bestimmt.

0,4301 gr gaben
0,5268 gr $PbCrO_4$ = 38,05% CrO_3.

Berechnet für die Formel:
$(C_9H_6NC_2H_5)_2H_2Cr_2O_7$: 37,71% CrO_3.

Zwei Versuche, das Monochromat in gleicher Weise darzustellen, mislangen, wahrscheinlich, weil diese Verbindung in Wasser äusserst leicht löslich ist und sich beim Abdampfen vollständig zersetzt. Denn in beiden Fällen erhielt ich, sobald die Lösung bis zur Krystallisation abgedampft war, nur chromsaures Kali, während in den Mutterlaugen ein dunkelbrauner, öliger Körper schwamm.

Reduction der Chinolinadditionsproducte.

Die ersten Versuche, welche ich anstellte, die Chinolinadditionsproducte mit Wasserstoff zu vereinigen, wurden mit Chinolinbenzylchlorid ausgeführt. Da mir aber bei der Darstellung dieser Verbindung, wahrscheinlich in Folge einer Unreinheit der Componenten, stets ein grosser Theil verharzte, obwohl ich mich im Uebrigen genau an die Vorschrift von Himmelmann hielt, so wurde die Ausbeute an reinem Product derart verringert, dass ich schliesslich zu dem weit bequemer darstellbaren Chinolinäthylbromid meine Zuflucht nahm.

Der erste Reductionsversuch wurde in alkalischer Lösung ausgeführt. Ich löste 5 gr Chinolinbenzylchlorid in verdünntem Alkohol und behandelte die Lösung 24 Stunden unter öfterem Umschütteln mit Natriumamalgam.

Während der Einwirkung des Natriumamalgams schied sich ein gelblichbraun gefärbter Körper in reichlichen Mengen aus. Derselbe wurde, da die weiter mit Wasser verdünnte Lösung nichts mehr ausschied, abfiltrirt. Die eingedampfte Mutterlauge enthielt eine braune Schmiere und Kochsalz.

Der abfiltrirte, harzig zusammengeballte Körper ist in verdünnten Säuren nur wenig löslich, leicht dagegen in concentrirten. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, oder aus Eisessig, sowie aus concentrirter Salzsäure wird derselbe durch Wasser gefällt. In Alkohol ist der Körper auch nur theilweis löslich, ohne dass er aus dieser Lösung in Krystallen zu erhalten gewesen

wäre. Selbst bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung schieden sich nur amorphe, rothe Krusten ab. In Chloroform ist der Körper sehr leicht löslich, nicht dagegen in Aether.

Aus schwefelsaurer Lösung durch Wasser gefällt, konnte der Körper in schön zinnoberrothen Flocken erhalten werden, welche beim Trocknen mehr gelblich wurden und den Schmelzpunkt 97 — 100° C. zeigten. Das aus salzsaurer Lösung Gefällte schmilzt bei 90—94° C., und die aus Alkohol erhaltenen rothen Krusten bei 90° C.

Bei einem zweiten Versuch, bei welchem die Reduction in gleicher Weise ausgeführt wurde, behandelte ich den von dem Quecksilber getrennten Kolbeninhalt mit Wasserdämpfen. Hierbei ging die dunkle Farbe des Kolbeninhalts in helles Gelb über, auf der gelben Flüssigkeit aber schwamm ein dunkles Harz. Das wässrige Destillat war milchig getrübt und besass einen eigenthümlichen Geruch. Beim Ausschütteln des Destillats mit Aether und Verdunsten des Aethers blieb eine kleine Menge eines Oeles zurück, welches sich leicht in verd. Salzsäure löste. Die erhaltenen Producte waren indessen so gering, dass ich einstweilen von einer weiteren Untersuchung abstand.

Vorausgreifend will ich hier nur bemerken, dass ich am Ende meiner Arbeit den eben beschriebenen Versuch mit dem Chinolinäthylbromid wiederholte und es mir gelang, auf diesem Wege zu denselben Producten zu gelangen, welche ich durch Reduction des Chinolinaethylbromids in saurer Lösung erhielt.

Die nachfolgenden Versuche wurden mit dem Chinolinaethylbromid und in saurer Lösung ausgeführt.

Versetzt man eine Lösung von Chinolinaethylbromid in verdünnter Salzsäure mit Zinnchlorür im Ueberschuss, so fällt ein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ist indessen nichts weiter als ein Doppelsalz von Chino-

linaethylbromid mit Zinnchlorür und hat den Schmelzpunkt 100—103° C. Kocht man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag längere Zeit, so löst sich derselbe vollständig auf. Beim Erkalten krystallisirt ein Körper in zwei bis drei Centimeter langen Nadeln aus der Lösung aus. Derselbe hat gleichfalls den Schmelzpunkt 100—103° C., ist also nichts anderes als der erste Körper. Dieses Doppelsalz ist sehr unbeständig an der Luft und zerfällt schon nach kurzer Zeit zu einem undurchsichtigen, gelben Pulver. Dasselbe findet sogar beim Stehen des Salzes in der Mutterlauge statt.

Ganz anders verlief indessen die Reaction, wenn zu der mit Zinnchlorür und Salzsäure versetzten Lösung noch metallisches Zinn gegeben und damit gekocht wurde. Es bildeten sich alsdann auf der Flüssigkeit im Kolben schwimmende rothe Oeltröpfchen.

Bei einem weiteren Versuch liess ich das Zinnchlorür überhaupt weg und wandte anstatt des metallischen Zinns metallisches Zink an. Es verlief hierbei die Reaction genau in derselben Weise unter Abscheidung des rothen, öligen Productes an der Oberfläche. Beim Erkalten erstarrte dieses Oel zu einer fast festen, äusserst klebrigen Masse. Ich hielt dieselbe anfangs für ein durch Verharzung entstandenes, unbrauchbares Abfallproduct und entfernte es von der Flüssigkeit. Diese selbst trennte ich durch Abgiessen von dem ungelöst gebliebenen Zink, übersättigte mit Natronlauge und unterwarf das Ganze einer Destillation mit Wasserdampf. Es ging hierbei ein hellgelbes Oel, von scharfem zu Thränen reizenden Geruch, über, der in verdünntem Zustand an Marroquin erinnerte. Das Oel war emulsionsartig im Wasser vertheilt, an der Oberfläche zu einigen grösseren Tropfen angesammelt. Mit Aether ausgeschüttelt, hinterliess diese Lösung beim Abdunsten des Aethers das fast farblose Oel, welches leicht in

verdünnter Salzsäure löslich ist, in reinem Zustande. Da sich aber bei der Reaction nur eine ganz kleine Menge des flüchtigen Oels gebildet hatte, so konnte dieses unmöglich das alleinige Reductionsproduct sein. Durch diese Betrachtung wurde ich veranlasst, das anfangs gar nicht beachtete rothe Harz, welches ich vor der Destillation entfernt hatte, einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

So fand ich, dass der harzige Körper leicht in heissen verdünnten Säuren löslich ist. Beim Eindunsten dieser Lösungen trockneten dieselben nur zu grünen oder braunen harzigen Producten ein, ohne dass Krystallisation eintrat. Das rothe Harz ist gleichfalls leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether.

Als ich zufällig eine stark salzsaure Lösung des Harzes mit Wasser verdünnte, fiel ein farbloser flockiger Körper aus, welcher beim Schütteln mit Aether in diesen ging und beim Verdunsten der abgegossenen ätherischen Lösung als farbloses, sehr klebriges Harz zurückblieb. Dieses farblose Product nun zeigte genau dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie das ursprüngliche rothe; die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid eine gelbrothe Fällung. Es war also offenbar durch Zusatz von Wasser nur derselbe Körper, aber in gereinigtem Zustande ausgefallen. Seinen chemischen Eigenschaften nach musste dieser Körper eine Base sein, aber eine sehr schwache, weil bereits Zusatz von Wasser zu den Salzen die Abscheidung der freien Base bewirkt.

Nur auf diesem Weg der Dissociation konnte sich überhaupt diese nicht flüchtige Base in der stark sauren Lösung bilden. Wie weitere Erfahrungen lehrten, sind auch die Salze der flüchtigen Base der Dissociation unterworfen, dafür spricht erstens einmal der lebhafte, stechende Geruch, den das Reactionsgemisch besitzt, noch besser aber wird dieses durch die stets an der Kolbenwand

zurückfliessenden Oeltröpfchen bewiesen. Aus diesem Grunde erklärt sich auch die bei meinen ersten Versuchen so geringe Ausbeute an dem flüchtigen Product, da ich die beim Kochen entweichenden Dämpfe ruhig in die Luft gehen liess.

Aus dem oben beschriebenen Verhalten des Chinolinaethylbromids beim Kochen mit Zink und Salzsäure und aus den Eigenschaften der dabei entstehenden neuen Basen ergibt sich folgende praktische Darstellungsmethode der letzteren:

In einen Kolben, der etwa 1 Liter oder auch mehr fasst, werden 50 gr Chinolinaethylbromid gebracht, eine reichliche Menge Zink und 500 cc verdünnter Salzsäure. Der Kolben wird auf ein Luftbad gesetzt und mit dem Rückflusskühler versehen. Das Chinolinaethylbromid löst sich in der Salzsäure mit gelber Farbe auf. Sobald die erste, heftigste Einwirkung vorüber ist, befördert man die Reaction durch Erwärmen auf dem Luftbad. Sollte die Wasserstoffentwickelung aufhören, so gibt man noch etwas Salzsäure nach und sorgt überhaupt dafür, dass stets eine mässige, constante Gasentwickelung stattfindet.

Schon nach etwa einer Stunde sind grössere Mengen der Reductionsproducte dissociirt. Durch den angewandten Ueberschuss von Zink gelingt es, fast die ganze Menge der Reductionsproducte frei zu machen. Die Salzsäure wird allein an Zink gebunden, und die freien Basen schwimmen als rothes, dickflüssiges Oel auf der Flüssigkeit. Nach 4—5 Stunden unterbricht man den Process und giesst die noch heisse Lösung in einen etwa 3 Liter fassenden Kolben. Das Harz und das ungelöste Zink bleiben an den Wänden des ersten Kolbens klebend zurück. Die abgegossene Flüssigkeit wird mit möglichst concentrirter Natronlauge übersättigt. Es ist nicht nöthig, dass das hierbei ausfallende Zinkoxydhydrat vollständig gelöst wird. Nun wird durch einen eingeleiteten

kräftigen Dampfstrom so lange überdestillirt, bis das Destillat nur noch wenig getrübt erscheint. Der Kolbeninhalt ist alsdann vollkommen werthlos und kann weggeschüttet werden.

Die Hauptmenge der Reductionsproducte steckt jetzt noch in dem im ursprünglichen Reactionskolben zurückgebliebenen Harze. Die Reinigung und Trennung ist sehr einfach. Man spült erst mit Wasser ordentlich aus, gibt etwa $^1/_4$ Liter Aether in den Kolben und löst darin das Harz auf. Nach erfolgter Lösung wird von dem zurückbleibenden Zink abfiltrirt. Die klare rothe Lösung zeigt eine prachtvoll blaue Fluorescenz. Der Aether wird nun abdestillirt: Der Rückstand durch Herausspülen mit heissem Wasser in den schon benutzten grossen Kolben gebracht, etwas verdünnte Natronlauge zugesetzt und alsdann mit Wasserdampf destillirt. Die ersten Antheile, welche übergehen, sind immer ein wenig gefärbt, also nicht ganz rein, aber schon nach kurzer Zeit wird das übergehende Oel vollkommen farblos. Will man daher ein ganz reines Product, so braucht man nur die ersten Antheile zu entfernen.

Die vereinigten wässrigen Destillate sind ziemlich umfangreich, etwa 4—5 Liter. Sie müssen mit Aether ausgeschüttelt werden, da die darin in feinen Kügelchen zertheilte Base sich selbst nach tagelangem Stehen nicht absetzt (ihr specifisches Gewicht also nahezu 1 ist). Beim Abdampfen des Aethers erhält man etwa 8—10 gr der farblos bis hellgelb gefärbten Base, welche mit KOH entwässert werden kann.

Die nicht flüchtige Base, welche im Kolben zurückgeblieben war, wird jetzt vollends durch Wasserdampf gereinigt. Beim Erkalten bleibt sie als fester gelber Kuchen zurück, der mit Wasser abgespült wird. Zur vollständigen Reinigung wird dieser Kuchen in wenig concentrirter Salzsäure unter Erwärmen gelöst, die Lö-

sung durch viel Wasser gefällt und die farblose, flockige Fällung in Aether gelöst. Die concentrirte, ätherische Lösung wird mit Kali getrocknet. Sie hinterlässt beim Verdampfen etwa 20—25 gr der Base als äusserst dickflüssiges, farbloses bis gelbliches Oel, welches bläuliche Fluorescenz zeigt.

Die nicht flüchtige Base.

Diese Base, die sich durch ihr analoges Verhalten zu der von Königs und Wyschnegradsky aus dem Chinolin erhaltenen Base als ein hydrogenisirtes Condensationsproduct des Aethylchinolins zu erkennen gibt, ist nur sehr schwer in zur Analyse geeigneten Zustand zu bringen. Wegen ihrer äusserst dickflüssigen Beschaffenheit ist es fast ganz unmöglich, sie vollkommen wasserfrei zu erhalten.

Ich versuchte ein wasserfreies Product nach folgendem Verfahren herzustellen:

Eine 40 cm lange Verbrennungsröhre wurde an beiden Enden mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, in die Verbrennungsröhre wurde ein Platinschiffchen, welches die mit Kali entwässerte Lösung der Base enthielt, geschoben und alsdann mittels der Wasserluftpumpe ein langsamer Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Der Aether verdunstete. Nun wurde der Theil der Röhre erwärmt, den die Luft zu passiren hatte, ehe sie das Schiffchen erreichte. Die heisse Luft bewirkte, dass die Base dünnflüssig wurde und die letzten Mengen Aether unter gelindem Schäumen entwichen. Dieser Process wurde so lange fortgesetzt, bis das Schiffchen ein constantes Gewicht erhielt.

0,2780 gr der so erhaltenen Substanz gaben bei der Verbrennung:

0,2061 gr H_2O = 8,24% H
0,8244 gr CO_2 = 80,88% C.

Während die Formel:

$(C_9\ H_8\ N\ C_2\ H_5)n$ 8,18% H und
83,02% C

verlangt.

Es musste demnach wohl noch Wasser und auch Aether in der Substanz zurückgeblieben sein.

Bei einem zweiten Versuch wurde eine kleine Menge ätherischer Lösung in einem Kölbchen im Schwefelsäurebad erwärmt, während gleichzeitig ein langsamer Strom wohlgetrockneter Luft durch das Kölbchen geleitet wurde. Die Temperatur wurde langsam bis auf 105° C. gesteigert. Bei dieser Temperatur war die Base vollkommen dünnflüssig und die Gasentwickelung hörte bei längerem Andauern dieser Temperatur ganz auf. Die noch heisse Masse wurde in das Platinschiffchen gegossen und gewogen, sie schien noch vollständig unzersetzt und war nur ein wenig dunkler gefärbt.

0,1901 gr gaben bei der Verbrennung:
0,1475 gr H_2O = 8,62% H
0,5710 gr CO_2 = 81,92% C

woraus ersichtlich, dass es noch nicht gelungen war, den Wassergehalt vollständig zu entfernen.

—

Salzsaures Salz

der nicht flüchtigen Base.

Die Lösungen der Base in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure sind sehr unbeständig. Sie werden an der Luft schnell dunkelblau oder roth gefärbt und lassen beim Verdunsten nur schmierige Massen zurück.

Eine ätherische Lösung mit ätherischer Oxalsäurelösung versetzt gab wohl eine weisse Trübung, welche aber bald in braune Oeltröpfchen überging. Eine ver-

dünnte salzsaure Lösung gab mit Kaliumbichromat ein rothes Salz, welches bereits beim Entstehen mit brauner Schmiere verunreinigt war und sich beim Abfiltriren vollständig zersetzte.

Ich versuchte jetzt noch einen Weg, um das salzsaure Salz der Base zu erhalten. In die wiederholt mit Kali entwässerte ätherische Lösung leitete ich durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Salzsäuregas. Hierbei schied sich das salzsaure Salz als vollkommen weisser, flockiger Niederschlag ab. Derselbe wurde schnell durch Absaugen vom Aether befreit und zwischen Thonplatten über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

Das getrocknete salzsaure Salz war ein lockeres, amorphes weisses Pulver, vom Schmelzpunkt 140° C., aber äusserst hygroscopisch. Beim Reiben mit den Fingern ging es in braunes Harz über, und selbst in wohlverschlossenen Gefässen ward es in einigen Tagen harzig und schmutzig.

Aus diesen Gründen verzichtete ich auf eine Analyse dieses Körpers.

Erwähnen will ich hier noch, dass beim Kochen des salzsauren Salzes mit verdünnter Salpetersäure ein durch Wasser fällbarer, ockergelber, flockiger Körper entstand, der chlorfrei war und basische Eigenschaften besass. Derselbe Körper entstand auch bei einem Nitrirungsversuch, als ich die Base mit rauchender Salpetersäure kochte und die Lösung in Wasser goss.

Es scheint also hier durch oberflächliche Oxydation eine neue Base entstanden zu sein.

Da ich bei allen Versuchen, die Base in eine präcis analysirbare Form zu bringen, auf verneinende Resultate stiess, so blieb nichts weiter über, als zu den Metalldoppelsalzen meine Zuflucht zu nehmen.

Beim Versetzen einer frisch bereiteten Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Metallsalzen entstehen weisse oder farbige, amorphe Niederschläge, welche sich schon in der Mutterlauge zersetzen, ebenso wenn man die mit Wasser ausgewaschenen Verbindungen in feuchtem Zustand über Schwefelsäure zu trocknen versucht. Man kann dieselben aber rein erhalten, wenn man sofort nach der Fällung abfiltrirt, mit Wasser auswäscht, und zwischen Thonplatten im Vacuum über Kali und Schwefelsäure trocknet.

Auf diese Weise erhielt ich bei Anwendung fractionirter Fällung das Cadmiumbromid- und Chlorzinkdoppelsalz als rein weisse, amorphe, lockere Pulver.

Unter Beobachtung der eben beschriebenen Vorsichtsmassregeln wurde auch das Platindoppelsalz dargestellt. Dasselbe hat im Moment der Fällung eine hellrothgelbe Farbe, die in wenigen Minuten in dunkleres Roth übergeht. Beim Trocknen über Schwefelsäure verschwindet die Färbung und das Salz nimmt wieder die hellrothgelbe Färbung an.

Da der Platingehalt, den die Analyse ergab, durchaus nicht auf die wahrscheinliche Formel: $(C_9H_8NC_2H_5 . HCl)_2PtCl_4$, welche 26,89% Pt verlangt, stimmte, so überzeugte ich mich vorerst durch verschiedene Platinbestimmungen von Salzen, welche auf verschiedenen Wegen dargestellt waren, dass stets, unter welchen Umständen das Salz auch gebildet sei, ein Platingehalt von etwa 22% vorhanden ist.

Ein Salz, welches ich durch Fällen einer ätherischen Lösung mit wässerigem Platinchlorid, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, erhielt, ergab:

20,72% Pt.

Eine zweite Darstellung derselben Art enthielt nach zwei Analysen:

21,61% Pt.
21,93% Pt.

Eine dritte Darstellung derselben Art zeigte den gleichen Platingehalt:

22,01% Pt.

Ein Salz, welches durch Fällen einer annährend neutralen Lösung der Base in verd. HCl mit wässrigem Platinchlorid hergestellt war, enthielt:

22,62% Pt.

Wendet man zur Auflösung der Base einen grossen Ueberschuss von Salzsäure an, so entsteht anfangs durch Platinchlorid gar kein Niederschlag, die Lösung färbt sich nur roth. Erst bei Zusatz von sehr viel Platinchlorid wird das Doppelsalz förmlich durch ersteres ausgesalzen.

Schliesslich wandte ich noch eine neue Darstellungsmethode an. Hiernach wurde, da die Base in Alkohol sehr wenig löslich ist, eine alkoholisch ätherische Lösung derselben mit einer solchen von Platinchlorid gefällt, also ganz ohne Zusatz von Salzsäure gearbeitet. Die Ausbeute ist eine ganz ausgezeichnete. Bei überschüssigem Platinchlorid fällt die gesammte Menge der Base als Platindoppelsalz von genügender Reinheit aus. Das Salz wurde mit Aether, dann mit Alkohol und endlich mit Wasser gründlich ausgewaschen.

Die Platinbestimmung ergab:

22,50% Pt.

Es war also auch hier dasselbe Salz wie in wässrig salzsaurer Lösung entstanden. Da mir von diesem Platindoppelsalz grössere Mengen zur Verfügung standen, so wurde die Bestimmung der übrigen Elemente gleichfalls mit demselben ausgeführt.

0,1837 gr. gaben bei der Verbrennung:
0,0841 gr. H_2O = 5,08% H
0,2988 gr. CO_2 = 44,36% C;

0,6582 gr. ergaben:

32 cc Stickstoff bei 748 mm. und 20° C. =

0,0366 gr. N = 5,56% N.

0,2237 gr. nach der Wallach'schen Methode mit Natriumalkoholat zersetzt, von der ausgeschiedenen Kohle abfiltrirt und die salpetersaure Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt, ergab:

0,2110 gr. AgCl = 23,33% Cl.

Die gefundenen Resultate stimmen aber durchaus nicht mit der muthmasslichen Formel, welche im Molecül zweimal $C_6H_8NC_2H_5$ enthält, überein. Wohl aber gelangt man zu einem stimmenden Resultat, wenn man den Ausdruck $C_9H_8NC_2H_5$ verdreifacht.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_9H_8NC_2H_5)_2 . 2HCl . PtC_4$
Pt. = 22,50%	Pt. = 26,89
C. = 44,36%	C. = 36,21
H. = 5,08%	H. = 3,84
Cl. = 23,33%	Cl. = 29,22
N. = 5,56%	N. = 3,84
100,83	100,00

Berechnet für die Formel:

$(C_9H_8NC_2H_5)_3 . 2HCl . PtCl_4$

Pt. = 22,07%
C. = 44,59%
H. = 4,62%
Cl. = 23,99%
N. = 4,73%

100,00

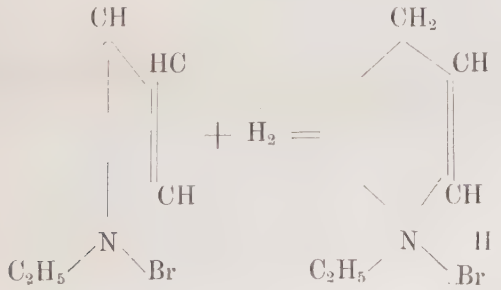
Es unterliegt demnach wohl kaum einem Zweifel, dass dem von mir untersuchten Salz die letztere Formel zukommt. Die Abweichungen der Analyse erklären sich aus der grossen Unbeständigkeit dieses Körpers in feuchtem Zustande: Und danach muss die freie Base ein hydrogeni-

sirtes Triaethyltrichinolin sein, wir nennen sie demnach Hydrotriaethyltrichonilin.

Somit liegt die Vermuthung nahe, dass auch dem von Königs dargestellten, als Hydrodichinolin bezeichneten Körper eine trimoleculare Constitution zuzuschreiben sein dürfte. Es werden die Untersuchungen über diesen Gegenstand im hiesigen Laboratorium gegenwärtig fortgesetzt.

Addition des Hydrotriaethyltrichinolins mit Jodmethyl.

Nach der Entstehung der Base ist es nicht unmöglich, dass dieselbe eine tertiäre Stickstoffbase ist:



War die Reaction in dieser Art verlaufen, so musste das entstandene Product einer weiteren Addition von Alkylhalogen fähig sein, was der Versuch bestätigen sollte.

In ein kleines Kölbchen wurden 6 gr. der Base gebracht und dieselbe durch Umschütteln mit 4 gr. Jodmethyl darin gelöst. Die hellgelbe Lösung wurde in ein Glasrohr gebracht und darin eingeschmolzen. Schon am andern Tag war die ganze Masse zu einem gelben, festen Körper erstarrt.

Bei einem zweiten Versuch wurden 4 gr Jodmethyl

mit der ätherischen Lösung von 6 gr Base in ein Rohr eingeschmolzen. Am anderen Tage hatte sich ein rothes, harziges Product an den Gefässwänden abgeschieden. Die darüber stehende Lösung wurde in ein neues Rohr gebracht und eingeschmolzen. Bei längerem Stehen schied sich aus dem Inhalt des zweiten Rohres das Additionsproduct in gelben, kugeligen und stalagmitischen Massen ab.

Zur Reinigung wurde das Harz gründlich mit Aether ausgezogen und alsdann in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung ein Theil wieder als gelbes Oel ab. Das reinste Product bleibt in der überstehenden Lösung.

Wurde die Lösung mit concentrirter Kalilauge versetzt, so fiel der Körper in der Kälte ölig aus, wurde also gewissermassen nur ausgesalzen. Beim Erwärmen wurde die Lösung wieder klar. Mit Aether durchgeschüttelt ging nichts in denselben, der abgegossene Aether verdunstete ohne Rückstand. Mit Silberoxyd unter Schütteln erwärmt, entstand eine neue, stark alkalisch reagirende Base, welche Metalle aus ihren Lösungen fällte.

Aus salpetersaurem Silber fällte dieselbe Silberoxyd, welches sich in zugesetzter Salpetersäure wieder vollkommen auflöste. Beim Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung und Eindampfen derselben erhielt ich eine ölige Masse, welche die Kohlensäure fest gebunden enthielt und dieselbe beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure nicht abgab, wie es die mit Silberoxyd aus dem Chinolinaethylbromid erhaltene Base thut.

Wurde die etwas eingedampfte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so entstand ein schönes, gelbes Platindoppelsalz.

Aus diesem Allen folgt, dass das Additionsproduct ein reguläres Ammoniumhalogenür sein muss.

Oxydation des Hydrotriaethyltrichinolins.

Verschiedene Versuche im Probirrohr, die Base durch Kochen mit Chromsäure oder mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung zu oxydiren, zeigten, dass sich dieselbe diesen Mitteln gegenüber äusserst widerstandsfähig verhält. In alkalischer Lösung bei Anwendung von übermangansaurem Kali schien die Reaction besser zu verlaufen. In einen Kolben brachte ich 2 gr der Base und übergoss dieselbe mit etwas Wasser. Der Kolben wurde nun auf dem Wasserbade erhitzt, während ich gleichzeitig aus einer Bürette Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt von Zeit zu Zeit zutröpfeln liess. Nach etwa einer Stunde war der grösste Theil der Base oxydirt und etwa 3 gr Kaliumpermanganat hierzu gebraucht. Es wurde nun abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Kohlensäure gesättigt und bis zur Krystallisation eingedampft. Die eingedampfte Krystallmasse wurde in einen Schüttelcylinder gebracht und mit concentrirter Salzsäure vorsichtig neutralisirt. Hierauf wurde die trübe Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether, der hierbei intensiv gelb gefärbt wurde, ward abgedampft. Es blieb ein gelbes Oel zurück, welches einen schwachen aber doch unverkennbaren Vanillingeruch besass. Eine alkoholische Lösung des Oeles, mit Ammoniak neutralisirt, gab eine Fällung von weissen Nädelchen.

Ich behandelte nun von Neuem 10 gr der Base in ganz gleicher Weise mit dem Oxydationsmittel, von welchem ich 15 gr in einem Becherglas aufgelöst hatte. Die Oxydation verlief sehr langsam. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde annähernd mit Salzsäure, dann vollständig mit Kohlensäure gesättigt und zur Trockne eingedampft. Die erhaltene braune Schmiere wurde mit heissem Alkohol wiederholt ausgelaugt. Beim

genauen Neutralisiren der stark sauer reagirenden, alkoholischen Lösung mit Ammoniak fiel eine reichliche Menge feiner, weisser Nädelchen aus, welche in überschüssigem Ammoniak sich wieder lösten. Die abgepressten Nädelchen wurden mit sehr wenig concentrirter Salzsäure bei Gegenwart von Aether zersetzt. Beim Verdunsten des Aethers blieb die Säure in farblosen, langen Nadeln zurück.

Die aus verschiedenen Versuchen erhaltene Säure genügte nicht, um sie sicher genügend rein zur Verbrennung zu erhalten, daher musste ich mich begnügen, ihre physikalischen Eigenschaften vorläufig kennen zu lernen.

Der Schmelzpunkt der abgepressten Krystalle liegt bei 94—98° C. Beim Erhitzen der Säure auf 105° C. geht Wasser fort und der Schmelzpunkt steigt auf 176° C. Auch beim Stehen über Schwefelsäure verwittern die Krystalle. Die calcinirte Säure ist sublimirbar. Der Schmelzpunkt des Sublimats liegt bei 188—189° C.

Aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirt, zeigte das Sublimat wieder den Schmelzpunkt 93° C.

Merkwürdiger Weise enthält die Säure keinen Stickstoff und ist also gegen Erwarten weder eine Amido-Benzoësäure, noch eine Pyridincarbonsäure entstanden. Ueber diesen interessanten Gegenstand werden die Untersuchungen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Die mit Wasserdämpfen flüchtige Base.

Die Darstellung dieser Base ist im Vorhergehenden schon besprochen. Da ich die Beobachtung gemacht zu haben glaubte, dass sich bei Anwendung von concentrirter Salzsäure zur Wasserstoffentwickelung und bei länger

ausgedehnter Reaction eine grössere Menge der flüchtigen Base bilde, so vermuthete ich, dass diese Base sich durch weitere Wasserstoffaddition aus der zuerst gebildeten nicht flüchtigen Base erlangen liesse.

Um dies zu constatiren, behandelte ich 10 gr der nicht flüchtigen Base 10 Stunden lang mit Zink und Salzsäure bei vorgelegtem Rückflusskühler. Nach dem Erkalten schwamm die scheinbar vollkommen unveränderte nicht flüchtige Base auf der Flüssigkeit. Nachdem der ganze Kolbeninhalt von dem metallischen Zink getrennt war, wurde derselbe mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat war vollkommen klar und zeigte nur sehr schwach den äusserst characteristischen Geruch der flüchtigen Base.

Es ist also die nicht flüchtige Base einer weiteren Reduction nicht mehr fähig.

Um zu sehen, ob bei einer ohne Erwärmen ausgeführten Reduction sich nicht das Verhältniss der Reductionsproducte für die flüchtige Base günstiger gestalte, stellte ich folgenden Versuch an.

20 gr Chinolinaethylbromid wurden mit Zinn und concentrirter Salzsäure bei gleichzeitiger Abkühlung des Kolbens mit kaltem Wasser behandelt und dann mehrere Tage ruhig hingestellt, allein es zeigte sich, dass in der Kälte fast gar keine Einwirkung erfolgte, und so musste ich schliesslich doch die Reduction unter Erwärmung vollenden.

Die reine, mit Kali getrocknete Base ist destillirbar; der Siedepunkt ist jedoch nicht constant, sondern es geht der grösste Theil zwischen 240—258° C. über. Da sich also ein Theil bei der Destillation zu zersetzen scheint,

so wandte ich niemals die Destillation als Reinigungsmethode an.

Nach der Analyse des Platinsalzes ist die Base ein Trihydroaethylchinolin. Da ein Körper von gleicher Zusammensetzung bereits von Wyschnegradsky als Base des aus Tetrahydrochinolin und Aethyljodid erhaltenen Additionsproductes dargestellt wurde*) und den Siedepunkt 255° C. besitzen soll, so ist es wohl kaum zu bezweifeln, dass beide Körper miteinander identisch sind.

Salze des Trihydroaethylchinolins.

Die Base löst sich leicht in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auf, jedoch gelang es mir nicht, diese Lösungen zur Krystallisation zu bringen. Ebenso wenig konnte ich ein reines oxalsaures Salz durch Auflösen der Base in wässriger Oxalsäurelösung erhalten. So sah ich mich wieder auf die Untersuchung der Metalldoppelsalze angewiesen.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Goldchlorid einen purpurrothen, dem ein rothes Oel beigemengt ist, mit Cadmiumbromid und Quecksilberchlorid weisse, krystallinische Niederschläge, denen ein hellgelbes oder farbloses Oel beigemengt ist. Auch mit doppelchromsaurem Kali entsteht eine gelbrothe, zum Theil ölige Fällung. Mit Zinkchlorid entsteht dagegen selbst in concentrirten Lösungen kein Niederschlag.

*) Wyschnegradsky nennt diese Base nach ihrer Entstehung aus dem Tetrahydrochinolin fälschlicherweise: Aethyltetrahydrochinolin.

Platindoppelsalz des Trihydroaethylchinolins.

$(C_9H_{10}NC_2H_5 . HCl)_2PtCl_4$.

4 gr der reinen Base wurden in wenig concentrirter Salzsäure gelöst, indem unter gelindem Erwärmen tropfenweise so viel Salzsäure zugegeben wurde, bis nur noch wenige Oeltröpfchen auf der Lösung schwammen. Von diesen wurde abfiltrirt und zu dem Filtrat so viel Platinchlorid gesetzt, bis eben ein bleibender, hellgelber Niederschlag entstand.

Durch schnelles Umschütteln des Becherglases, worin die Operation ausgeführt wurde, gelang es, zu bewirken, dass sich diese erste unreine Fraction des Platindoppelsalzes zu compacten Massen zusammenballte. Nun wurde die darüberstehende rothe Flüssigkeit schnell in ein anderes Becherglas abgegossen, noch einige Ccm. (nicht zuviel) der 10procentigen Platinchloridlösung hinzugesetzt und wenige Minuten ruhig stehen gelassen. Während dieser Zeit schied sich das Doppelsalz in prachtvollen, goldgelben Blättchen ab. Die grössten Krystalle des Salzes, aber weniger rein, erhält man, wenn zu einer möglichst concentrirten, salzsauren Lösung der Base Platinchlorid bis zum Entstehen der bleibenden Fällung hinzugesetzt wird, und die Lösung einige Zeit, ohne angerührt zu werden, stehen bleibt.

Das Salz ist in verdünnter Salzsäure, sowie in heissem Wasser löslich, lässt sich aber nicht aus diesen Mitteln umkrystallisiren. In kaltem Wasser ist es nur sehr schwer löslich, weshalb es sich durch Auswaschen mit kaltem Wasser am besten reinigen lässt. Es wird alsdann auf Thonplatten über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

Bei 160—164° C. schmelzen die Krystalle des Platindoppelsalzes unter Zersetzung. Beim Trocknen bei 105° C. zeigte das Salz nur einen verschwindend kleinen Gewichtsverlust, so dass es kein Krystallwasser enthalten kann.

0,3008 gr gaben bei der Verbrennung
0,4010 gr CO_2 = 36,36 % C
0,1187 gr H_2O = 4,38 % H.

Die Platinbestimmung ergab aus
0,1524 gr
0,0407 gr Pt = 26,71 % Pt.

Die nach der Methode von Wallach ausgeführte Chlorbestimmung ergab aus:
0,3240 gr
0,3780 gr AgCl = 28,86 % Cl.

Das Resultat der volumetrischen Stickstoffbestimmung war:
0,3220 gr gaben bei 16° C.
und 747 mm 11,4 cc Stickstoff =
0,0133 gr N = 4,13 % N.

Die gefundenen Resultate stimmen ausgezeichnet mit der Formel des Trihydroaethylchinolinplatindoppelsalzes überein.

	Gefunden:
Pt.	26,71 %
C.	36,36 %
H.	4,38 %
Cl.	28,86 %
N.	4,13 %
	100,44

Berechnet für die Formel:
$(C_9H_{10}NC_2H_5 . HCl)_2 . PtCl_4$:

Pt.	=	26,74 %
C.	=	36,02 %
H.	=	4,36 %
Cl.	=	29,06 %
N.	=	3,82 %
		100,00

Cadmiumdoppelsalz des Trihydroaethylchinolins.

$(C_9H_{10}NC_2H_5 . HCl)_2CdCl_2$.

Wie schon erwähnt, scheidet sich dieses Salz beim Versetzen einer Lösung der salzsauren Base mit Cadmiumbromidlösung als ölige Tröpfchen ab. Bringt man das von der Lösung befreite Oel über Schwefelsäure, so erstarrt es krystallinisch. Als das erstarrte Oel aus Alkohol umkrystallisirt wurde, fiel zuerst abermals ein öliges Product aus, zuletzt aber schieden sich einige kleine, farblose Krystalle aus. Dieselben Krystalle erhält man auch aus Wasser, wenn man eine verdünnte heisse Lösung der salzsauren Base mit Bromcadmium zersetzt und erkalten lässt, von dem ausgeschiedenen Oel abfiltrirt und zur Krystallisation hinstellt. Die Krystalle bestehen aus äusserst dünnen, sehr leicht zerbrechlichen Lamellen, welche zwillingsartig durchwachsen sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 105° C. Beim Trocknen bei 100° C. ging kein Wasser weg.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1755 gr gaben:

0,0428 g Cd S = 18,97 % Cd.

Gefunden

: 18,97 % Cd

Berechnet für die Formel

$(C_9H_{10}NC_2H_5 . HCl)_2CdBr_2$

: 16,79 % Cd

Berechnet für die Formel

$(C_9H_{10}NC_2H_5 . HCl)_2CdCl_2$

: 19,38 % Cd

Daraus geht hervor, dass ein Austausch des Broms gegen Chlor stattgefunden hatte, was um so leichter möglich war, als überschüssige Salzsäure bei der Reaction zugegen war. Zum Beweis dieser Auswechselung wurde das Salz durch Schmelzen mit Aetzkali zersetzt, die ausgelaugte Schmelze mit Salzsäure neutralisirt, das Filtrat mit Chlorwasser versetzt und mit Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt. Der Schwefelkohlenstoff blieb vollkommen farblos. Es war also kein Brom in dem Salze vorhanden.

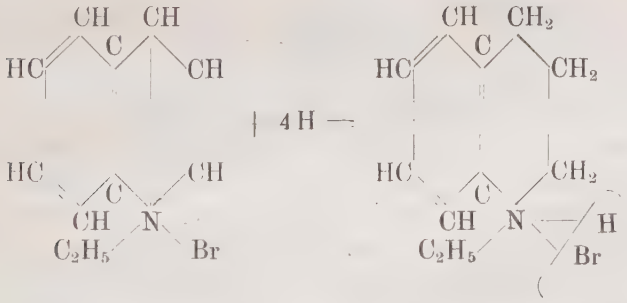
Quecksilber-Doppelsalz des Trihydroaethylchinolins.

Das Salz hat dieselben Eigenschaften, wie das vorhergehende und wird in gleicher Weise, bei Anwendung von Quecksilberchlorid, hergestellt. Seine Neigung, als Oel auszufallen, ist noch grösser als bei dem eben beschriebenen. Um so schöner sind die erhaltenen Krystalle, kleine monokline Säulchen, welche zuweilen büschelförmig von einem Punkte ausgehen. Bei langsamerer Krystallisation erhielt ich ganz dicke Prismen, welche zwillingsartig verwachsen sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 65° C., wonach auf viel Krystallwasser zu schliessen ist.

0,2160 gr verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 105° C. 51 Milligramm Wasser unter Festwerden, ohne constantes Gewicht erlangt zu haben. Das Salz hatte sich gebräunt und war unlöslich in verdünnter Salzsäure geworden. Um nicht noch mehr von den prachtvollen Krystallen zu opfern, gab ich indessen die weitere Untersuchung auf.

Addition des Trihydroaethylchinolins mit Jodmethyl.

Ist der Reductionsprocess im Sinne des nachfolgenden Schema verlaufen, so muss die entstandene Base nothwendiger Weise noch einmal Halogenalkyl addiren können.



Im Verhältniss von einem Molecül Trihydroaethylchinolin und einem Molecül Jodmethyl wurden beide Körper in ätherischer Lösung, in ein Glasrohr eingeschmolzen. Nach wenigen Minuten hatte sich die anfangs klare Lösung getrübt. Am anderen Tag war die ganze ätherische Lösung von feinen Nadeln erfüllt. Nach acht Tagen hatte sich eine reichliche Menge des Additionsproductes in wunderschönen, hellgelben, langen Nadeln abgeschieden. Dieselben wurden nun herausgenommen

und die Mutterlauge, aus der immer mehr herauskrystallisirte, in eine gut verstöpselte Flasche gethan.

Die Krystalle wurden mit Aether ausgewaschen und getrocknet. Sie waren in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Durch Erhitzen der wässrigen Lösung mit Thierkohle erhielt ich ein vollkommen farbloses Product, welches sich beim Eindampfen in schönen, aber nicht mehr nadelförmigen Krystallen ausschied.

Der Schmelzpunkt derselben liegt sehr genau bei 179° C.

Von diesem reinen Product wurde eine Jodbestimmung durch directe Fällung mit salpetersaurem Silber gemacht.

0,3020 gr gaben
0,2348 gr Ag J

= 42,02 % J.

Berechnet für die Formel

$C_9H_{10}NC_2H_5 . CH_3J$

41,92 % J.

Das Trihydroaethylchinolinmethyljodid zeigt vollkommen das Verhalten eines regulären quaternären Ammoniumhalogenürs. Mit Kalilauge entsteht selbst beim Kochen keine in Aether lösliche Base. Beim Behandeln mit Silberoxyd erhält man durch Eindampfen des Filtrats eine krystallisirende Base von starken kaustischen Eigenschaften, die in Aether ganz unlöslich ist. Mit Kohlensäure bildet dieser Körper ein beständiges kohlensaures Salz. Mit Jodwasserstoffsäure erhielt ich ein unreines Salz vom Schmelzpunkt 175—176° C., welches augenscheinlich mit dem directen Additionsproduct identisch ist.

Platindoppelsalz des Trihydroaethylchinolinmethylchlorids.

$(C_9H_{10}NC_2H_5 . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$.

Die mit Silberoxyd verseifte Lösung des Trihydroaethylchinolinmethyljodids wurde durch Eindampfen concentrirt und mit wenig concentrirter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction gebracht. Eine reichliche Menge eines schönen, hellgelben Platindoppelsalzes fiel auf Zusatz von Platinchlorid aus. Dasselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es besass den Schmelzpunkt 215—218° C. Unter dem Mikroskop erkannte man ein Haufwerk feiner, verfilzter, durchsichtiger Nädelchen.

0,1622 gr gaben
0,0416 gr Pt = 25,65 % Pt.

Berechnet für die Formel:
$(C_9H_{10}NC_2H_5 . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$
25,76 % Pt.

Zum Schluss will ich noch des vorher schon erwähnten Versuches der Reduction in alkalischer Lösung gedenken.

10 gr Chinolinaethylbromid wurden in verdünntem Alkohol gelöst und die Lösung in einem Schüttelcylinder mit Natriumamalgam unter öfterem Umschütteln behandelt. Nach 24stündiger Einwirkung wurde die Reactionsmasse von dem Quecksilber getrennt und in einem Literkolben mit Wasserdampf destillirt. Es ging zuerst Alkohol über, der für sich aufgefangen wurde. Bald aber ward das Destillat trübe und zeigte den characteristischen

Geruch der flüchtigen Base. Beim Ausschütteln des Destillats mit Aether erhielt ich aus dem Aether ein Oel, welches denselben Geruch und dieselben Eigenschaften besass, wie das von mir beschriebene Trihydroaethylchinolin. Im Kolben selbst schwamm auf der gelb gefärbten Flüssigkeit ein dunkelbraunes Harz, welches zum Theil in concentrirter Salzsäure löslich ist. Diese gelbe Lösung enthält augenscheinlich die nicht flüchtige Base, welche durch Zusatz von Wasser flockig daraus abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt werden konnte.

Es ist somit bewiesen, dass sich auch in alkalischer Lösung dieselben Producte durch Reduction bilden, wie in saurer, und sind frühere Versuche nur an Unkenntniss der Eigenschaften der entstehenden Körper gescheitert.

Es verhält sich demnach das bereits alkylirte Chinolin der Addition von Wasserstoff gegenüber genau wie einfaches Chinolin. In beiden Fällen wird die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gelöst. Aber während im letzteren Fall eine secundäre Stickstoffbase entsteht, wird im ersteren eine tertiäre Base gebildet.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Claus ausgeführt. —

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt, spreche ich für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilten Rathschläge und Unterstützungen meinen besten Dank aus.

Freiburg i. B. im März 1884.

Paul Stegelitz.